

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033717  
 (43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl. C07C211/54  
 B01J 23/44  
 C07C209/24  
 // C07B 61/00

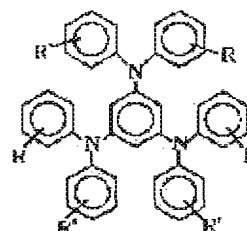
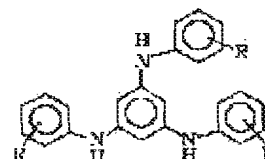
(21)Application number : 05-179715 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC  
 (22)Date of filing : 21.07.1993 (72)Inventor : FUKUMURA TAKANORI  
 WADA MASARU  
 NAGATA TERUYUKI

## (54) PRODUCTION OF TRIS(DIARYLAMINO)BENZENE COMPOUND

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a resin additive, electron sensitive material, electronic luminescent material, etc., by reacting a tris(arylamino)benzene compound with a cyclohexanone compound in the presence of a hydrogen transfer catalyst under heating.

CONSTITUTION: A tris(diaryl)aminobenzene compound of formula III can be produced by reacting a tris(arylamino)benzene compound of formula I (R is H or lower alkyl) with a cyclohexanone compound of formula II (R' is H or lower alkyl) in the presence of a hydrogen transfer catalyst. The hydrogen transfer catalyst is preferably a noble metal catalyst of the group 8 of the Periodic Table, especially a palladium catalyst supported on a carrier, e.g. palladium-carbon catalyst. Since the reaction is a dehydrative condensation reaction, the produced water is preferably removed during the reaction by the azeotropic distillation with a solvent such as benzene. The reaction is preferably carried out in the presence of a cocatalyst such as acetic acid and propionic acid. It is preferable to carry out the reaction in the presence of excess phenols as a hydrogen acceptor because the cyclohexanone compound to be used as the raw material is formed by this process.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33717

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		9280-4H		
B 0 1 J 23/44				
C 0 7 C 209/24				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-179715	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月21日	(72) 発明者	福村 考記 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	和田 勝 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	永田 輝幸 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 トリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 水素移動触媒の存在下にトリス（アリールアミノ）ベンゼン類にシクロヘキサノン類を反応させるトリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類の製造方法

【効果】 従来の方法に比べ、効率的に収率よくトリス（ジアリールアミノ）ベンゼンを得ることができる。

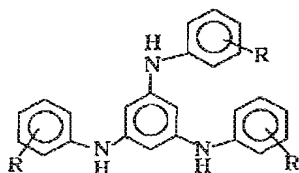
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素移動触媒の存在下に下記一般式

(1)【化1】

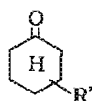
【化1】



(1)

(式中、Rは水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるトリス(アリアルアミノ)ベンゼン類に下記一般式(2)【化2】

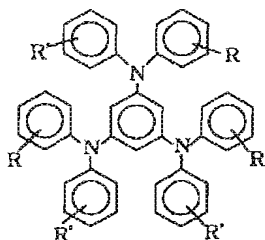
【化2】



(2)

(式中、R'は水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるシクロヘキサノン類を反応させることを特徴とする下記一般式(3)【化3】

【化3】



(3)

(式中、R、R'は水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるトリス(ジアリアルアミノ)ベンゼン類の製造方法

【請求項2】 水素移動触媒が元素周期表第8族貴金属触媒である請求項1記載の方法

【請求項3】 助触媒として酸解離定数の逆数の対数値がpKa3.5~6.0の有機酸を使用する請求項1記載の方法

【請求項4】 水素受容体を使用する請求項1記載の方法

【請求項5】 水素受容体として上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類を使用する請求項1記載の方法

【請求項6】 上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類の存在下、シクロヘキサノン類を触媒量使用する請求項1記載の方法

【請求項7】 上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類を過剰量存在させ、水素加圧下にその一部をシクロヘキサノン類に変換させて反応させる請求項1記載の方法

2

【請求項8】 加熱反応マスから得られた上記トリス(ジアリアルアミノ)ベンゼン類を分離後、シクロヘキサノン類を含むフェノール類を反応系へ循環して再利用する請求項6または請求項7記載の方法

【請求項9】 上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類がトリス(アリアルアミノ)ベンゼン類に対し、4~20モル倍の過剰量用いる請求項6または請求項7記載の方法

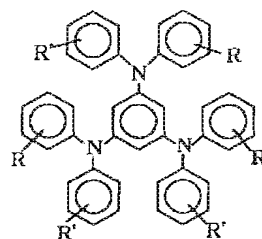
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、式(3)【化4】

【0002】

【化4】



(3)

(式中、R、R'は水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるトリス(ジアリアルアミノ)ベンゼン類の改善された製造方法に関する。

【0003】本発明の方法によって得られるトリス(ジアリアルアミノ)ベンゼン類は樹脂添加剤及び電子感光体、電子発光材料等として極めて有用な化合物である。

【0004】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】トリス(ジアリアルアミノ)ベンゼン類の製造方法としては、金属銅粉またはハロゲン化銅触媒及び適当な塩基性物質(炭酸カリウム、水酸化カリウム等)の存在下、トリハロベンゼンとジフェニルアミン類を炭化水素溶媒中130~200℃で反応させる方法、同様な条件下、トリス(アリアルアミノ)ベンゼン類とハロゲン化アリアル類を反応させる方法など、ウルマン反応によるものが公知である。

【0005】例えばトリプロモベンゼンと3モル倍のジフェニルアミンを、触媒量のヨウ化第1銅及び塩基として炭酸カリウムの存在下ジフェニルエーテル溶媒中259℃で24時間反応させ、トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンを収率10.3%で得る方法(K. Yoshizawa, et al, J. Am. Chem. Soc., 114, 5994 (1992).)、またトリス(フェニルアミノ)ベンゼンと大過剰量のヨウ化ベンゼンまたはヨウ化トルエンを、過剰量の金属銅粉及び水酸化カリウム存在下デカリン溶媒中160℃で6時間反応させ、トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン、トリス(N-4-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼン、トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル

50

アミノ)ベンゼン及びトリス(N-2-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼンをそれぞれ63%、46%、35%及び22%の収率で得る方法(W. Ishikawa, et al, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 211, 431 (1992).)等が開示されている。

【0006】しかしながら、これらウルマン反応による従来方法においては選択率、収率共に低く、又生成物の取り出し工程が煩雑であること、過剰量のハロゲン化アリール及び塩基性物質を使う必要があること、及び触媒の回収が出来ないこと等から工業的に満足のいく製造方法とは言い難かった。

【0007】

【課題を達成するための手段】本発明者等は、これらの点を改良すべく工業的に有利な方法を鋭意検討した結果、水素移動触媒の存在下、トリス(アリールアミノ)ベンゼン類とシクロヘキサノン類を加熱反応することにより、トリス(アリールアミノ)ベンゼン類とシクロヘキサノン類との縮合反応によるエナミン中間体の生成、続いてこれの脱水素反応が起こりトリス(ジアリールアミノ)ベンゼン類を製造できること、さらに反応系内に原料のシクロヘキサノン類に対応するフェノール類を存在させれば、脱水素反応と同時に縮合反応で消費されたシクロヘキサノン類に見合う分のフェノール類が容易に還元されシクロヘキサノン類を生成しトリス(アリールアミノ)ベンゼン類と縮合、脱水素反応を起こし目的のトリス(ジアリールアミノ)ベンゼン類を生成することを見だし本発明に到達した。

【0008】即ち本発明方法は、水素移動触媒存在下、トリス(アリールアミノ)ベンゼン類とシクロヘキサノン類を加熱反応させることを特徴とするトリス(ジアリールアミノ)ベンゼン類の製造方法であり、さらに、その際に反応に用いるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類を反応系中に存在させることによって、シクロヘキサノン類を触媒量使用するか、または最初から反応系中にシクロヘキサノン類を共存させることなく、過剰に仕込んだフェノール類を、トリス(アリールアミノ)ベンゼン類中で水素加圧下にその一部に対応するシクロヘキサノン類に変換し、引き続きフェノール類及びトリス(アリールアミノ)ベンゼン類を加熱反応させることを特徴とするトリス(ジアリールアミノ)ベンゼン類の製造方法である。

【0009】本発明の方法では目的化合物の選択率及び収率の面で満足の行く結果が得られるだけでなく、反応混合物をろ過し触媒を分離した後、ろ液から直接再結晶するか、またはろ液を濃縮した後、再結晶することによって目的化合物を取り出すことができる為、取り出し工程が簡単であり触媒の回収もできる利点を有する。

【0010】本発明の方法において原料として使用されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン類としては、トリ

ス(フェニルアミノ)ベンゼン、トリス(2-メチルフェニルアミノ)ベンゼン、トリス(3-メチルフェニルアミノ)ベンゼン、トリス(4-メチルフェニルアミノ)ベンゼン等、核にアルキル置換基を有するトリス(アリールアミノ)ベンゼン類が挙げられる。

【0011】これらのトリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、フロログリシンと対応するアニリン類をヨウ素触媒存在下で加熱し脱水縮合させる(N. P. Buu-Hoi, J. Chem. Soc., 4346 (1952).)等の方法で収率よく得る事ができる。

【0012】シクロヘキサノン類としては、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、イソプロピルシクロヘキサノン、ブチルシクロヘキサノン等が挙げられる。その使用量はトリス(アリールアミノ)ベンゼン類の3モル倍以上であれば特に問題ない。

【0013】本発明の方法において使用される水素移動触媒としては公知のいかなるものでも良いが、具体的には、ラネーニッケル、還元ニッケルもしくはニッケル担体触媒、ラネーコバルト、還元コバルトもしくはコバルト担体触媒、ラネー銅、還元銅もしくは銅担体触媒、周期律表第8族の貴金属触媒もしくはその貴金属が担体として、炭素、アルミナ、炭酸バリウム等に担持された触媒、レニウム-炭素等のレニウム触媒、銅-クロム酸化物触媒等が挙げられる。これらの触媒の内、好ましくはパラジウムであり、特にパラジウム-炭素、パラジウム-アルミナ及びパラジウム-酸化マグネシウム等の担体に担持されたパラジウム触媒が好ましい。その使用量はトリス(アリールアミノ)ベンゼン類に対し金属原子として通常0.001~0.05グラム原子、好ましくは0.005~0.030グラム原子が良い。

【0014】本発明の方法においてはトリス(アリールアミノ)ベンゼン類とシクロヘキサノン類との脱水縮合反応が律速段階となる為、反応は水を除去しながら行のが有利であり、その為にベンゼン、トルエン、キシレンのような溶媒を用いて共沸蒸留しながら水を反応混合物から分離する方法が適当である。さらに脱水縮合反応速度を大きくするために、助触媒として酸解離定数の逆数の対数値(以下、pKaと略する。)が3.5~6.0、好ましくは4.0~5.0の範囲の有機酸を添加するのが好ましい。pKaがこれより小さい酸の場合は、選択率が低下し、これより大きい酸の場合は反応速度が遅い。本発明の方法に用いる有機酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサノ酸、シクロヘキサノカルボン酸、オクタン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、安息香酸、アニス酸、ケイ皮酸、フェニル酢酸、2-ナフトエ酸等が例示される。この有機酸の使用量は触媒金属に対し、50~2000重量%、好ましくは70~800重量%の範囲がよい。この使用量より少ないと反応速度が遅く、多いと選択率が低

下する。

【0015】本発明の方法においては種々の還元性材料の何れかを水素受容体として使用するのが好ましい。例えば、1-オクテン、アリルベンゼン、クロトン酸等オレフィン類、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等アルキルフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール等アルコキシフェノール等フェノール類等が挙げられる。ニトロ化合物は還元されてアミン化合物となり反応系中のシクロヘキサノン類と反応するため好ましくない。これらの中で特にフェノール類を水素受容体とすれば原料であるシクロヘキサノン類を生成するので好ましい。

【0016】本発明の方法においては、原料として使用するシクロヘキサノン類の替わりに対応するフェノール類を用い、シクロヘキサノン類は反応系中に触媒量だけ存在させてもよい。この場合、トリス（アリールアミノ）ベンゼン類とシクロヘキサノン類との反応により生成した中間体が脱水素されて生成した水素は、フェノール類の還元、つまりシクロヘキサノン類の生成に同一反応系中で全て利用されるため極めて効率的である。さらに核置換体トリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類のある種の製造において、相当する適当なシクロヘキサノン類の入手が困難である場合でも、フェノール類さえあればシクロヘキサノンの替わりに過剰量のフェノール類を使用し、あらかじめ水素を仕込み、フェノール類の一部をシクロヘキサノンに変換させた後反応させればよく、適用範囲が広い等数々の利点がある。またフェノール類は水素受容体であり、且つその結果生成されるシクロヘキサノン類の供給源でもある為、目的生成物のトリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類をとりだす際分離されるシクロヘキサノン類を含んだフェノール類は混合物のまま反応系に循環再利用できる。

【0017】これらの場合において原料として使用されるフェノール類としては、前述のシクロヘキサノン類に対応するフェノール類が用いられ、その使用量はシクロヘキサノン類を始めから共存させる場合はトリス（アリールアミノ）ベンゼン類の3当量以上であれば特に問題ないが、通常は溶剤としても使用するのが有利であり、トリス（アリールアミノ）ベンゼン類に対し4~20モル倍の過剰量、好ましくは5~15モル倍使用するのがよい。

【0018】シクロヘキサノン類の使用量はトリス（アリールアミノ）ベンゼン類に対し触媒量の約0.1モル倍以上であれば特に問題ないが、好ましくは0.5~3モル倍がよい。この使用量より少ないと反応速度が小さくなり、またこれより多くなると目的とするトリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類の収率が低下するので好ま

しくない。

【0019】また、反応の最初からシクロヘキサノン類を使用しない場合はフェノール類に対し、前記の適量のシクロヘキサノン類を生成するに相当する量、即ち約0.2モル倍以上好ましくは1.0~6.0モル倍の水素を反応器に封入後加熱反応すればよい。

【0020】これらの場合において使用される触媒としては、脱水素反応及び還元反応の両方の機能を有する触媒である必要があるが、通常好適な水素化還元反応触媒は、脱水素反応にも適する為、前述の水素移動触媒と同様なものを用いれば良く、その使用量も同様である。本発明における反応温度は150~300℃、好ましくは170~230℃の範囲で選ばれる。

【0021】生成したトリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類は反応終了後の混合物を晶析等の常法に従って処理することにより得られる。例えば、反応終了液をろ過し触媒を分離する。この回収触媒は再使用できる。次いでろ液を濃縮し、シクロヘキサノン類を含んだフェノール類を回収する。その留分は混合物のまま再使用できる。釜内のトリス（アリールアミノ）ベンゼン類は晶析等により精製する。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

分離器を備えた還流冷却器、温度計及び攪拌装置を備えた300mlの丸底フラスコに、エヌ・イー・ケムキャット社製5%Pd/C5.28g、プロピオン酸0.35g、トリス（フェニルアミノ）ベンゼン35.15g（0.1モル）、シクロヘキサノン29.44g（0.3モル）及びフェノール84.70g（0.9モル）を装入し、反応器内を攪拌しながら180℃まで昇温し、180℃から190℃に保ったまま20時間攪拌を続けた。この間に生成する水はトルエンを装入して共沸させ、還流冷却器にて凝縮させた後、分離器より分離した。次いで反応液をトルエンで希釈し、温度を130~140℃に保った状態で、反応混合液より5%Pd/Cを濾別した。濾液を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析したところ、トリス（フェニルアミノ）ベンゼンの転化率は100%、トリス（ジフェニルアミノ）ベンゼンの収率は65.4%であった。

#### 【0023】実施例2

シクロヘキサノンの量を29.44gから19.91gに変えて46.5時間反応させた以外は、実施例1と同様に反応、処理した。その結果、トリス（フェニルアミノ）ベンゼンの転化率は100%、トリス（ジフェニルアミノ）ベンゼンの収率は72.0%であった。

#### 【0024】実施例3

5%Pd/C量を5.94g、酸を安息香酸0.40g、トリス（フェニルアミノ）ベンゼンをトリス（4-

7

メチルフェニルアミノ)ベンゼンに変えて15.5時間反応させた以外は、実施例1と同様に反応、処理した。その結果、トリス(4-メチルフェニルアミノ)ベンゼンの転化率は100%、トリス(N-4-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼンの収率は71.5%であった。

#### 【0025】実施例4

5%Pd/C量を5.94g、プロピオン酸量を0.40g、シクロヘキサノン量を19.91g、トリス(フェニルアミノ)ベンゼンをトリス(3-メチルフェニルアミノ)ベンゼンに変えて25時間反応させた以外は、実施例1と同様に反応、処理した。その結果トリス(3-メチルフェニルアミノ)ベンゼンの転化率は100%、トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼンの収率は80.2%であった。

#### 【0026】実施例5

助触媒である有機酸を使用せず56時間反応させた以外は、実施例4と同様に反応、処理した。その結果トリス(3-メチルフェニルアミノ)ベンゼンの転化率は100%、トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼンの収率は57%、トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼンの中間体であるビス(N-3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)-N'-3-メチルフェニルアミノベンゼンが21%残存していた。

#### 【0027】実施例6

5%Pd/C量を5.94g、酸を安息香酸1.98g、シクロヘキサノン量を19.91g、トリス(フェニルアミノ)ベンゼンをトリス(2-メチルフェニルアミノ)ベンゼンに変えて45時間反応させた以外は、実

8

施例1と同様に反応、処理した。その結果、トリス(2-メチルフェニルアミノ)ベンゼンの転化率は100%、トリス(N-2-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼンの収率は89.7%であった。

#### 【0028】比較例1

分離器を備えた還流冷却器、温度計及び攪拌装置を備えた100mlの丸底フラスコに、トリプロモベンゼン9.44g(0.03モル)、ジフェニルアミン16.75g(0.1モル)、炭酸カリウム13.68g(0.1モル)、ヨウ化銅0.57g及びDMi30mlを装入し、反応器内を攪拌しながら160℃まで昇温し、160℃から220℃まで徐々に温度を上げながら34時間攪拌を続けた。この間に生成する水はトルエンを装入して共沸させ、還流冷却器にて凝縮させた後、分離器より分離した。次いで反応液をメタノール中に注いで生成した沈澱物をろ過し、メタノールで洗浄した。メタノールを留去した後で沈澱物をトルエンに溶解させ、不溶部はろ過して除いておいてから再結晶によってトリス(ジフェニルアミノ)ベンゼンを収率6%で得た。

#### 【0029】

【発明の効果】トリス(ジアリールアミノ)ベンゼン類を製造するに際し、トリス(アリールアミノ)ベンゼン類とシクロヘキサノン類を、水素移動触媒として元素周期表第8族貴金属触媒、場合により助触媒としてpKa3.5~6.0の有機酸存在下に、加熱反応させることによって、または同様な条件でシクロヘキサノン類の替わりに対応するフェノール類を、触媒量のシクロヘキサノン類の存在下に加熱反応させることによって、従来の方法に較べ、効率的に収率よくトリス(ジアリールアミノ)ベンゼンを得ることができる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第2区分  
 【発行日】平成13年2月13日(2001. 2. 13)

【公開番号】特開平7-33717  
 【公開日】平成7年2月3日(1995. 2. 3)  
 【年通号数】公開特許公報7-338  
 【出願番号】特願平5-179715  
 【国際特許分類第7版】

C07C 211/54  
 B01J 23/44  
 C07C 209/24  
 // C07B 61/00 300

【F I】

C07C 211/54  
 B01J 23/44  
 C07C 209/24  
 C07B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成11年5月19日(1999. 5. 19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

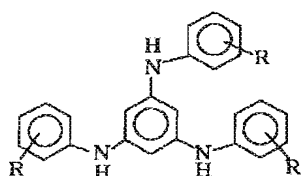
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素移動触媒の存在下に下記一般式

(1)〔化1〕

〔化1〕



(1)

(式中、Rは水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるトリス(アリアルアミノ)ベンゼン類に下記一般式(2)〔化2〕

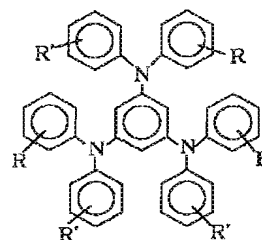
〔化2〕



(2)

(式中、R'は水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるシクロヘキサノン類を反応させることを特徴とする下記一般式(3)〔化3〕

〔化3〕



(3)

(式中、R、R'は水素もしくは低級アルキル基を示す。)で表されるトリス(ジアリアルアミノ)ベンゼン類の製造方法。

【請求項2】 水素移動触媒が元素周期表第8族貴金属触媒である請求項1記載の方法。

【請求項3】 助触媒として酸解離定数の逆数の対数値がpKa3.5~6.0の有機酸を使用する請求項1記載の方法。

【請求項4】 水素受容体を使用する請求項1記載の方法。

【請求項5】 水素受容体として上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類を使用する請求項1記載の方法。

【請求項6】 上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類の存在下、シクロヘキサノン類を触媒量使用する請求項1記載の方法。

【請求項7】 上記一般式(2)で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類を過剰量存在させ、水素加圧下にその一部をシクロヘキサノン類に変換させて反応させる請求項1記載の方法。

【請求項8】 加熱反応マスから得られた上記トリス（ジアリールアミノ）ベンゼン類を分離後、シクロヘキサノン類を含むフェノール類を反応系へ循環して再利用する請求項6または請求項7記載の方法。\_\_

【請求項9】 上記一般式（2）で表わされるシクロヘキサノン類に対応するフェノール類がトリス（アリールアミノ）ベンゼン類に対し、4～20モル倍の過剰量用いる請求項6または請求項7記載の方法。\_\_